

No machine translation

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭59-102903

⑮ Int. Cl.³
C 08 F 8/22
12/16

識別記号

庁内整理番号
7308-4 J
7016-4 J

⑰ 公開 昭和59年(1984)6月14日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑱ ポリスチレンの臭素化方法

徳山市御影町1番1号徳山曹達
株式会社内

⑲ 特 願 昭57-212803

⑳ 発 明 者 河原信一

㉑ 出 願 昭57(1982)12月6日

徳山市御影町1番1号徳山曹達
株式会社内

㉒ 発 明 者 楠本敏士

㉓ 出 願 人 徳山曹達株式会社

徳山市御影町1番1号徳山曹達
株式会社内

徳山市御影町1番1号

㉔ 発 明 者 緒方隆之

明 細 書

1 発明の名称

ポリスチレンの臭素化方法

2. 特許請求の範囲

ポリスチレンを臭素化するに際し、酸媒として①アルカリ金属のハロゲン化物及び／又はアンモニウムハロゲン化物と、②三ハロゲン化鉄から成る複塩を用いることを特徴とするポリスチレンの臭素化方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリスチレンを臭素化するに際し、酸媒として①アルカリ金属のハロゲン化物及び／又はアンモニウムハロゲン化物と②三ハロゲン化鉄とから成る複塩を用いるポリスチレンの臭素化方法に關する。尚本発明で言うポリスチレンとは、スチレン単量重合体及びモノマー単位で50モル%以上のスチレンを含有するスチレンと他の共重合可能な

る。

臭素化ポリスチレンは耐熱性、或いは難燃性、材料としての利用が可能であるばかりでなく、臭素基の高い反応性を利用した種々の化学修飾が可能であるため、高分子材料或いは反応性高分子としての多様な応用が提案（ジャーナル・オブ・オーガニクケミストリー、(Journal of Organic Chemistry) 第41巻、3877~3882頁、1976年）されている。

臭素化ポリスチレンの製造方法としては従来、パラ臭素化スチレンモノマーを重合する方法と、ポリスチレンを臭素化する方法が知られている。

前者はパラ臭素化スチレンモノマーが高価格であることから、後者の方法が一般的に採用されている。またポリスチレンの臭素化方法については三塩化鉄の如き三ハロゲン化鉄を酸媒とする方法と、三酢酸トリウム、三塩

特開昭59-102903(2)

法が知られている。しかし前者の方法については得られる臭素化ポリスチレンの着色が著しい事、後反応性が劣る事、臭素化度の制御が困難である等の欠点を有している。また、後者の方法については高価な材料であるタリウム塩を多量に必要とすること、タリウム塩の毒性が大きい事、及びタリウム塩を反応生成物から分離するのに煩雑な後処理操作を必要とする等の欠点を有していた。

本発明者等は、これらの欠点を克服した臭素化ポリスチレンの製造方法を確立すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の複塩を用いることにより、着色が小さくまた後反応性に優れた臭素化ポリスチレンが得られることを見出し本発明を完成させるに至つた。即ち、本発明は、ポリスチレンを臭素化するに際して触媒として、アルカリ金属のハロゲン化合物及び／又はアンモニウムのハロゲン化合物と、三ハロゲン化鉄から成る複塩を用いるポリスチレンの臭素化方法である。

る触媒は①アルカリ金属ハロゲン化合物及び／又はアンモニウムのハロゲン化合物と②三ハロゲン化鉄とから構成される複塩である。上記アルカリ金属ハロゲン化合物は特に限定されず、公知のものが使用できるが、一般には炭素で入平が容易な点から塩化ナトリウム、塩化カリウム等が最も好適に用いられる。勿論、必要に応じて塩化リチウム、塩化セシウム、或いは臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウムなどを用いることもできる。また前記アンモニウムのハロゲン化合物は特に限定されず公知のものが使用できるが一般に塩化アンモニウムが安価であるため最も好適に用いられる。

また本発明で用いる触媒の他の成分である三ハロゲン化鉄は特に限定されず公知のものが使用できる。通常塩化第二鉄が最も一般的に使用されるが、必要に応じて三臭化鉄、三臭化鉄等の他の三ハロゲン化鉄を用いる事も

本発明で用いるポリスチレンにはポリスチレン単独重合体及びスチレン単位をモノマー単位で50モル%以上含有するスチレンと他の共重合可能なビニルモノマーとの共重合体が含まれる。該共重合可能なビニルモノマーとしては臭素化反応において、分解せず且つ該反応を失活させないものであれば特に限定されず用いる。一般的には該臭素化スチレン、臭素化スチレン、 α -臭素化スチレン、 α -臭素化スチレンの他のハロゲン化スチレン類； α -メチルスチレン、エチルビニルベンゼン等のアルキル化スチレン類；アクリロニトリル等のニトリル類；ジビニルベンゼン、ジビニルジフェニルエタン、ジビニルジフェニルエタン、ジビニルジベンジルポリエーテル等の架橋性モノマー類；等が目的に応じて好適に用いられる。

本発明の最大の特徴はポリスチレンの臭素化反応に使用する触媒である。本発明で用い

本発明で用いる触媒、即ち、後述の製法は特に限定されない。一般に好適に用いられる方法を例示すれば、それぞれの成分を必要に応じて粉砕した後混合し、共融温度まで加熱して一旦液状に融解した後、冷却固化する方法である。

本発明で用いる触媒を構成する各成分の混合割合は一般に、アルカリ金属のハロゲン化合物及び／又はアンモニウムのハロゲン化合物の総モル数が三ハロゲン化鉄に対して等モル以上になるように混合するのが好ましい。この混合割合によつて得られる複塩の構成が如何に異なるのかは不明であるが、アルカリ金属のハロゲン化合物及び／又はアンモニウムのハロゲン化合物の総モル数が三ハロゲン化鉄に対して等モル以下である場合には、例えば三臭化鉄との共融時に加熱に伴つて三臭化鉄の一部が臭化数値することがある場合もある。予め触媒成分に於いて必要の混合割合

特開昭59-102303 (3)

前記例示の如くして得られた触媒は必要に応じて適当な大きさに粉碎して用いられるか、あるいはアルミナ、シリカ-アルミナ、あるいは活性炭などを通常の触媒担体を用いられている多孔質体、例えば溶融状態で脱脂し担持して用いられよう。

本発明で用いられる上記触媒触媒の使用量は触媒の種類、反応条件等により異なり特定できないが、一般にポリメチレンに対し重量比で0.001~0.5使用すると好適である。上記触媒の使用量が上記下限値より小さい場合には臭素化反応が円滑しない場合があり、又上記上限値より大きい場合には反応後、触媒を分離するのに多大な労力を必要とする場合があるので諸条件に応じて予め決定するとよい。

本発明におけるポリメチレンの臭素化反応の触媒は特に限定されないが、一般にはポリメチレンを溶媒中に溶解ないし懸濁させ、触媒触媒及び臭素を添加する方法が、優越的である。

時間の範囲から選べば十分である。

本発明における臭素化反応は一般に反応容器を適当な方法で外部より遮光することが望ましい。遮光を行わない場合、外部環境によつては望ましくない副反応が生じ、反応生成物の着色が起こることがある場合もあるので予め副反応が生じないことを確認するのが好ましい。

反応生成物である臭素化ポリメチレンを反応系から回収する方法は特に限定されないが一般には触媒を分別分離する方法、例えば水又はアルカリを含む水及び/又はアルコール、ケトン、エーテル類等の有機溶媒によつて臭素化ポリメチレンを洗滌する方法が適宜、単独あるいは組み合わせて用いられる。

本発明の方法により得られた臭素化ポリメチレンは、従来の三ハロゲン化鉄触媒を触媒として得られる臭素化ポリメチレンに比べて着色度が著しく小さく、又種々の化学反応を

容易であることから、好ましく採用される。上記溶媒は臭素と反応しないもの及び触媒を分解しないものであれば特に限定されず用いることができるが、一般にはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエタン、臭化メチレン、プロピルアルコール、四塩化炭素、1,1,2-トリクロロ、2,2,1-トリフロロエタン、二硫化炭素、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ニトロベンゼン等が好ましく用いられる。

本発明における臭素化反応温度は一般に-50~150℃の範囲から選べば好適である。反応温度が-50℃より低い場合には臭素化反応速度が著しく小さくなる場合があり、又、反応温度が150℃以上である場合には反応生成物の着色がある場合があるので予め好適な条件を決定するのがよい。また反応時間は目的により多少相違するが一般に10分~50

秒程度を有している。

以下、本発明を更に具体的に説明するため実施例を挙げるが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

市販の無水三塩化鉄又は三臭化鉄を十分に乾燥したアルカリ金属塩化物、ならびに塩化アンモニウムを第1段の触媒組成の例に示したような割合で乾燥窒素雰囲気下に均等に混合した後、磁鉢のボートに入れて、混合物が流動するまで昇温加熱した。単独状態のまま5~10分間保った後、室温まで冷却し、必要に応じて乾燥窒素雰囲気下に粉碎混合した。

上記方法で調製した触媒を用いて以下に述べる装置及び方法によりポリメチレンの臭素化反応を行った。

溶剤冷却器、仕込口、温度計を付した遮光のため黒く塗った500ml容量のフラスコを十分

特開昭59-102903 (4)

レン単独成分（重量平均分子量38万）10gを入れ、次いで所定量の触媒を仕込んだ。この際、反応液はテフロン被動した磁攪拌子を用いて十分攪拌した。次いで滴下ロートを用いて真第10gを吸入した。この間、滴下ロート上部に窒素ガスを誘ったゴム気球を取りつけ臭気の飛散を防止した。次いで定温浴を用いてフラスコを所定温度にし、所定時間反応を行った。反応後、フラスコ内容物を塩酸3mlを含むメタノール10mlに注ぎ、臭素化ポリステレンを析出させた。臭素化ポリステレンをろ別した後、塩酸3mlを含むメタノール10mlで2回、及びメタノール10mlで3回洗浄した後、35～40℃で16時間減圧乾燥した。反応結果を第1表に示す。

反応物の臭素含量は元素分析により求めた。反応物の着色度は反応物をクロロホルム溶液とし溶液蒸発後により約100 μ m厚のフィルムを作成し、分光光度計により500 μ mにおける透過率を測定し、100 μ m厚当りの透過率に換算

して第1表中に記載した。

並、第1表には比較例として、三塩化鉄のみ（第1表、例12及び13）及び三塩化鉄と、塩化カリウム又は塩化アンモニウムを共に乳剤で混合したもの（第1表例14及び15）を触媒として行ったものについても記載した。

以下余白

第 1 表

例	試 薬		臭 素 化 反 応				生 成 物 性 質		
	組 成	調整温度℃	触媒濃度%	溶 媒	温度℃	時間 hr	臭素含有率、重量%	色 調	500 μ m 透過率%
実 例	1 $\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100	0.1	クロロホルム	60	3	29.4	乳白色	74
	2 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	250	0.1	"	60	3	32.4	"	69
	3 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	250	0.1	"	60	3	37.3	"	80
例	4 "	250	0.1	"	25	15	32.6	"	72
	5 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	250	0.1	塩化メチレン	25	8	29.4	"	76
	6 $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$	200	0.1	"	25	15	32.2	"	81
例	7 "	200	0.2	クロロホルム	60	1	23.0	"	79
	8 "	200	0.2	二酸化炭素	25	15	33.5	"	74
	9 $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	250	0.2	塩化メチレン	25	15	24.3	"	72
例	10 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	205	0.2	"	25	15	28.7	"	68
	11 $\text{FeBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	250	0.2	"	25	15	30.5	"	67
例	12 FeCl_3	—	0.1	塩化メチレン	25	15	27.8	黄かつ色	45
	13 FeCl_3	—	0.2	クロロホルム	60	3	34.4	かつ色	38
	14 $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	調整割合	0.2	"	60	3	24.2	かつ色	36
例	15 $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$	調整割合	0.1	"	25	15	29.8	黄かつ色	47

特開昭58-102903(5)

実施例 2.

スチレン/パラクロロスチレン共重合体(パラクロロスチレン含有量23モル%)を用いて実施例1に記載した方法に従って臭素化反応を行った。結果を比較例と実施例2表に示す。尚、実施例2表1は FeO_2 のみを、第2表は3及び4はそれぞれの触媒成分を単に混合したものをそれぞれ触媒として用いた結果である。

以下余白

第 2 表

No.	触 媒		臭 素 化 反 応				生 成 物 性 状		
	用 成	調製温度℃	触媒量g	溶 媒	温度℃	時間hr	臭素含有量、重量%	色 調	500 μ m透過率%
実 例	1 $FeO_2 \cdot H_2O$	150	0.2	クロロホルム	60	3	22.0	茶黄色	58
	2 $FeO_2 \cdot H_2O$	150	0.2	ニトロメタン	80	3	21.4	"	62
	3 $FeO_2 \cdot H_2O$	250	0.2	ニトロベンゼン	100	1	24.2	"	56
	4 $FeO_2 \cdot 2H_2O$	200	0.2	塩化メチレン	20	15	25.2	"	69
	5 $FeO_2 \cdot H_2O$	200	0.2	"	25	15	22.6	"	60
	6 $FeO_2 \cdot H_2O$	250	0.2	"	25	15	21.7	"	63
比 較 例	7 FeO_2	—	0.2	クロロホルム	60	3	20.7	かつ色	24
	8 $FeO_2 \cdot 2H_2O$	室温混合	0.2	ニトロメタン	80	3	22.4	"	30
	9 $FeO_2 \cdot 2H_2O$	室温混合	0.2	塩化メチレン	20	15	24.1	"	31

第 3 表

No.	触 媒		臭 素 化 反 応				生 成 物 性 状		
	用 成	調製温度℃	触媒量g	溶 媒	温度℃	時間hr	臭素含有量、重量%	色 調	
実 例	1 $FeO_2 \cdot H_2O$	250	0.2	塩化メチレン	25	15	35.4	乳白色	
	2 $FeO_2 \cdot 2H_2O$	250	0.2	"	85	15	23.0	"	
	3 $FeO_2 \cdot 2H_2O$	250	0.2	クロロホルム	60	5	27.8	"	
	4 $FeO_2 \cdot 2H_2O$	200	0.2	"	60	5	27.2	"	
	5 $FeO_2 \cdot 2H_2O$	200	0.2	塩化メチレン	70	3	40.2	"	
比 較 例	6 FeO_2	—	0.1	塩化メチレン	25	15	35.7	かつ色	
	7 FeO_2	—	0.2	塩化メチレン	70	5	38.6	"	
	8 $FeO_2 \cdot 2H_2O$	室温混合	0.2	"	70	3	21.2	"	

特開昭59-102903 (6)

実施例 3

遊料のステレン/ジビニルベンゼン共重合体（ジビニルベンゼン含有量1モル%）を用いて実施例1に記載した方法に従って臭素化反応を行つた。結果を比較例と共に第3表に示す。尚第3表第6及び7は Poc_2 のみを、第3表第8は Poc_2 と $2\text{H}_2\text{O}_2$ とを予め混合したものをそれぞれ試料として用いた結果である。

実施例 4

予め、窒素置換した冷却器を付した100ml容量の3つ口フラスコに乾燥ベンゼン30ml及び第3表第4において得られた臭素化ポリステレン（臭素含有量；37.2重量%）2gを入れ、テフロン被覆した攪拌撹拌子を用いて攪拌しながら定温浴を用いて60℃に昇温した。次いでn-ブチルリチウムのヘキサン溶液を5ml（8ミリモル）加え、5時間リチウム化反応を行つた。その後、窒素まで冷却した後、ドライアイスでスラリー状に分散させた飽和テトラヒドロ

フランを加えた。反応内容物を試験を合むテトラヒドロフラン（臭素濃度1規定）に注いだ。次いでメタノールで2回洗滌した後口留したポリステレンを35～40℃で15時間減圧乾燥した。収一物質濃度より求められた上記反応によりポリステレンに導入されたカルボン基は3.5ミリ当量/gであつた。

比較のために三酸化鉄のみを試料として、得られた臭素化ポリステレン（臭素含有量38.6重量%）（第3表第7）を用いて、同様な反応を行つた。導入されたカルボン基は1.2ミリ当量/gであつた。

実施例 5

予め、窒素置換した冷却器を付した100ml容量の3つ口フラスコに乾燥ベンゼン30ml及び第3表第5において得られた臭素化ポリステレン（臭素含有量、40.2重量%）、2gを入れ、テフロン被覆した攪拌撹拌子を用いて攪拌しながら定温浴を用いて60℃に昇温した。次

いでn-ブチルリチウムのヘキサン溶液5ml（8ミリモル）を加え5時間リチウム化反応を行つた。その後窒素まで冷却した後、塩化ジフェニルホスフィン3gを加え15時間反応を続けた。反応終了後、生成物をベンゼンで3回洗滌し、35～40℃で15時間減圧乾燥した。リン分析から求められたジフェニルホスフィン化度は2.7ミリ当量/gであつた。

比較のために三酸化鉄のみを試料として得られた臭素化ポリステレン（臭素含有量38.6重量%）（第3表第7）を用いて同様な反応を行つた。生成物のジフェニルホスフィン化度は0.6ミリ当量/gであつた。

特許出願人

徳山炭産株式会社

昭 62. 7. 6 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 59 年特許願第 312803 号(特開 昭 59-102903 号, 昭和 59 年 6 月 14 日 発行 公開特許公報 59-1039 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (3)

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
C08F 8/22 12/16		7167-4]

手 続 補 正 書

昭和62年 3月31日

特許庁長官 恩 田 明 雄 様

1. 事件の表示 特願昭57-212803号

2. 発明の名称 ポリスチレンの臭素化方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 山口県徳山市御影町1番1号

名 称 (218) 徳山智達株式会社

代表者 尾 上 康 樹

連絡先 東京都港区西新橋1-4-5

徳山智達株式会社 東京本部 特許係 渡部

電話 03-537-5111

4. 補正命令の日付 自発

5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書第2頁8行目の「Journal of」を「Journal」に訂正する。

(2) 同第4頁8行目の「用いる」を「用いる」に訂正する。

(3) 同第6頁4行目の「共融温度」を「共融温度」に訂正する。

万 式 登 録 印

(4) 同第14頁8行目の「Fecl」を「FeCl」に訂正する。

(5) 同第16頁6行目及び7行目の「Fecl」を「FeCl」にそれぞれ訂正する。

以上